

電子ビームを用いた Si の高純度化に関する研究と その太陽電池用原料 Si 製造技術への応用

著者	花澤 和浩
号	50
学位授与番号	3498
URL	http://hdl.handle.net/10097/37166

氏 名	はなざわ かずひろ
授 与 学 位	花 澤 和 浩
学 位 授 与 年 月 日	博士 (工学)
学位授与の根拠法規	平成 17 年 9 月 14 日
研究科, 専攻の名称	学位規則第 4 条第 1 項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属フロンティア工学専攻
指 導 教 員	電子ビームを用いた Si の高純度化に関する研究と その太陽電池用原料 Si 製造技術への応用
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 日野 光兀
	主査 東北大学教授 日野 光兀 東北大学教授 山村 力
	東北大学教授 原 信義

論 文 内 容 要 旨

太陽光発電は人類にとって無尽蔵、無公害、かつ地球のエネルギーバランスを崩さない究極のエネルギーであり、世界の化石エネルギー消費量と CO₂ 排出量を削減できる将来の再生可能エネルギーの中核をなすエネルギー源として期待されている。今後も世界のエネルギー消費量は確実に増加すると予想されているが、人類の生存環境の維持には太陽光発電をエネルギー源として利用することが不可欠と考えられており、太陽光発電発展への期待は大きい。多くの太陽電池の中でも特に多結晶 Si 太陽電池の実用化が先行している。しかし、さらなる普及拡大への最大の問題点は半導体用 Si スクラップを主原料としていることにあり、原料不足や原料価格高騰などの問題を克服し得る太陽電池用原料 Si (以下 SOG-Si) 製造技術の開発が渴望されてきた。

本研究では、熔融 Si 中での不純物元素の物理化学的特性を考慮して不純物除去の単位プロセスを効率的に組み合わせ、SOG-Si、あるいは太陽電池ウエハ用高純度 Si を製造する冶金学的プロセスを構築した。すなわち、安定供給可能な工業用金属 Si (以下 MG-Si) を出発原料とし、P 除去、B・C 除去と二回の一方向凝固精製による金属不純物除去を単位プロセスとして構築された SOG-Si 製造プロセスの内、電子ビーム (以下 EB) を加熱源とした P 除去、ならびに一方向凝固精製の基礎的研究を行い、それを応用した工業規模実験装置での製造技術を確立し、さらに、他の単位プロセスも併せて多結晶 Si 太陽電池を試作、評価することで新開発プロセスを実証した。

最初に、SOG-Si、ならびにウエハ用高純度 Si 中の許容不純物濃度について従来の知見を整理し、B、P、Fe、Al、Ti、C、O について Table 1 に示す精製目標値を定めた。続いて、これらの精製目標値を達成し得る不純物除去プロセスを構築するため、真空精錬による P 除去、一方向凝固精製による金属不純物の除去、不純物除去プロセスの構成などの熔融 Si 中不純物の除去原理を含めた予備的検討を行った。ここでは、P 除去の方法として EB 溶解法を、それに引き続く第一回目の金属不純物の除去方法として P 除去と同じく EB を加

熱源とした一方向凝固精製を選択することを、予備検討結果を踏まえて導き出した。

Table 1 Impurity contents in silicon before and after purification.

	B	P	Fe	Al	Ti	Ca	C	O
MG-Si	5-10	25-30	1000-1500	600-800	150-200	50-100	150-200	—
SOG-Si	0.1-0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<5	<6
Wafer	0.05	0.012	0.007	0.06	4×10^{-5}	-	3	4

構築した冶金プロセスの概略を Fig.1 に示すが、本プロセスは、MG-Si を EB 溶解装置に連続的に供給して脱 P、ならびに第一回目の金属不純物の凝固粗精製をゾーンメルティングタイプで行う第一工程と、不純物の濃縮部分を取り除いて粉砕・洗浄した Si 塊を、プラズマ溶解と水蒸気添加によって回分式で脱 B、脱 C、出湯後に脱 O を行い、引き続き第二回目の凝固仕上精製をバッチタイプで行う第二工程から成る。また、本プロセスは Si 中の種々の不純物元素を効率的に除去可能な単位プロセスから構成されるため、MG-Si に限らず P や B の濃度のみの高い低抵抗の半導体スクラップなど、様々な出発原料に適用可能と考えられる。

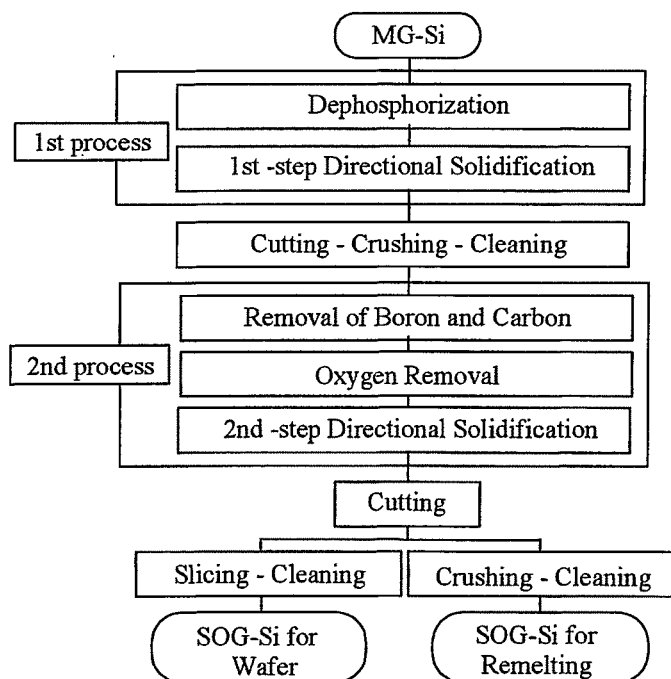


Fig.1 Process flow for purification of MG-Si to SOG-Si.

まず、上記プロセスを実現するため、EB 照射による熔融 Si 中 P の蒸発除去について検討を行った。実験室規模装置を用いた回分、および連続溶解実験では、いずれの溶解法式でも Si 中の P 濃度は SOG-Si レベル

の 0.1 mass ppm 以下まで低減し、P 除去反応の反応次数は一次、律速段階は自由蒸発と見なされた。EB 溶解法は、高周波を加熱源とした真空溶解法などと比較して熔融 Si 表面を高温化するために効率的な P 除去に適し、さらなる効率化には非水冷構造である黒鉛ハースの使用が有効であることを明らかにした。P と同時に Al、Ca も効率的に除去され、それらの除去反応の反応次数は一次で表された。ただし、Al は SOG-Si レベルまでは除去されず、凝固精製法も含めた除去が必要である。また、P 除去に関する連続供給処理を完全混合槽列モデルで表すと平均槽列数は 6.1 となり、完全混合槽ではなくプラグフローに近い流れであった。効率的な P 除去のためには、さらに槽列数を増してプラグフローに近づける手段を工夫する必要がある。得られた知見に基づいて開発した工業規模実験装置を用いた連続処理実験において、安定して目標 P 濃度を達成可能な量産技術を確立した。

次に、MG-Si から不純物を除去し SOG-Si を製造するプロセスの要素技術として、Si の凝固における不純物の分配を利用した金属不純物除去法を工業規模で開発した。ここでは、実験室規模、および工業規模実験装置を用いて、金属不純物初期濃度の高い条件下で、上記の EB 溶解による P 除去後の熔融 Si を連続的に casting 型に供給しつつ一方向凝固を行った。実験条件によって決まる精製高さ以下では、Fe、Al、Ti などの金属不純物はゾーンメルティングの式に従って除去され 1 mass ppm 以下となり、二回目の凝固精製工程も加味すれば SOG-Si の要求特性に基づく不純物濃度の精製目標値である 0.1mass ppm 以下に十分精製できることを見出した。上記の精製高さ、すなわち精製と非精製部の境界は凝固組織が大きな柱状晶組織から細かな柱状晶組織に変わる遷移部に対応し、非精製部では結晶粒界に沿って Fe と Si の化合物であるシリサイドが観察された。また、熔融プール深さと凝固界面の温度勾配を定式化し、金属不純物濃度が急増するインゴット高さと操作要因である EB 出力、凝固速度との関係を組成的過冷現象に基づき導出した。さらに、実験室規模装置のデータを基に、Fe 濃度分布、限界精製高さを推定し、工業規模にも適用できることを実証した。

最後に、MG-Si を原料とし、以上の検討結果から確立された P 除去と第一回目の金属不純物の一方向凝固精製を行う第一工程と、Nakamura らが開発したプラズマ溶解法による B・C 除去と第二回目の一方向凝固精製を行う第二工程から成る冶金的精製プロセスで製造した Si インゴットを破碎して SOG-Si、あるいは直接スライスして太陽電池ウエハとし、それらを用いて太陽電池セルを試作した。工業規模実験装置での各工程における不純物濃度の推移をまとめて Fig.2 に示す。MG-Si 中の各不純物は SOG-Si としての精製目標値をクリアし、さらにウエハとしての精製目標値以下まで低下するものも多数存在した。試作 SOG-Si を用いた太陽電池セルの変換効率は、実験室規模 (Si 溶解量 : 20 kg 規模)・工業規模実験装置 (Si 溶解量 : 150-300 kg 規模)、いずれの場合も現行原料と比べ遜色のないレベルであり、さらに単結晶 Si 太陽電池の原料にもなり得

ることが確認できた。以上の結果より、開発の太陽電池用高純度原料 Si 製造技術で実用上十分な品質の SOG-Si が得られることを実証した。他方、SOG-Si インゴットをそのままスライスして試作したウエハの諸特性を Table 2 に示すが、抵抗率は主にドーパントである B と P の濃度差で決まるのでインゴットの高さ方向で若干異なるが目標値以内に入り、拡散長の最大値も市販品並みとなった。セル化した時の変換効率も半導体の規格外品スクラップを溶解、凝固させて製造した市販品とほぼ同等の値を得、本プロセスによって SOG-Si のみでなく良好な品質の太陽電池用多結晶 Si ウエハも製造可能であることを実証した。なお、表中に p 型低抵抗 Si スクラップを原料とし、第二工程により精製した結果も併記したが、MG-Si を原料とした場合と同様の結果が得られた。これらの技術開発の成果に立脚して 2001 年 4 月から太陽電池用原料 Si 事業を開始し、2004 年 10 月には 800 ton/年規模となり世界シェアの約 10 %を占めるに至っている。

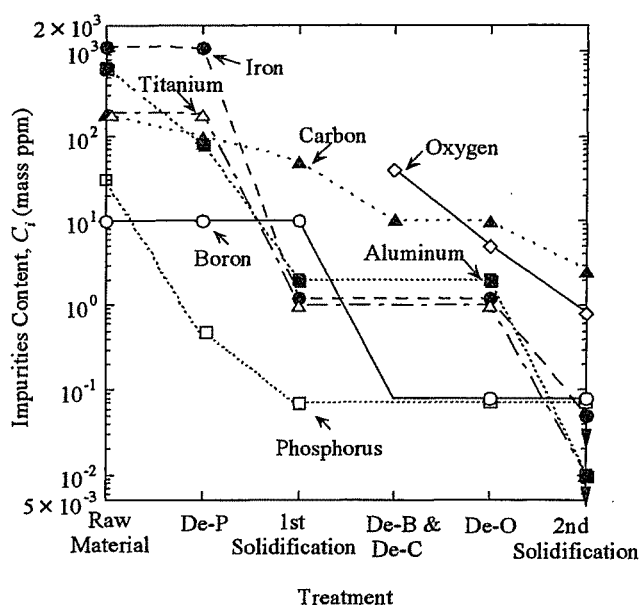


Fig. 2 Change in impurity contents for each purification step.

Table 2 Properties of wafers and those solar cells manufactured from present SOG-Si ingot.

	Raw material	Resistivity / $\Omega \cdot m$	Maximum diffusion length / μm	Maximum conversion efficiency (%)
20kg scale	MG-Si	0.008~ 0.011	159	14.6
150-300kg scale	MG-Si	0.011~ 0.015	136	13.7
	p-type scrap	0.006 ~ 0.012	71	14.1
Product	SEG-Si	0.007~ 0.015	100~200	14 ~15

論文審査結果の要旨

本論文は、工業用金属 Si(以下 MG-Si)を出発原料とし、多結晶 Si 太陽電池を工業規模で製造することに成功した新プロセス開発研究であり、全編 6 章からなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、太陽電池用高純度原料 Si (以下 SOG-Si)、ならびにウエハ用高純度 Si 中の許容不純物濃度の精製目標値を達成し得る除去プロセスを構築するため、これまでに得られた実験室規模での基礎研究結果を踏まえ、工程の予備検討を行った。その結果、本プロセスとしては、第一工程として、MG-Si を電子ビーム(以下 EB)溶解装置に連続的に供給し、脱 P、ならびに第一回目の金属不純物の凝固粗精製を帯溶融法で行い、不純物の濃縮部分を取り除いた後、粉碎・洗浄した Si 塊を、プラズマ溶解と水蒸気添加によって回分式で脱 B、脱 C を行い、出湯後に脱 O を行うこととした。それに引き続く第二工程として、第二回目の凝固仕上精製を回分式で行う工程を採用することに決定した。本プロセスは MG-Si に限らず、P や B 濃度のみが高い低抵抗半導体スクラップなど、様々な出発原料にも適用可能と考えられる。

第 3 章では、上記プロセスを実現するため、EB 照射による溶融 Si 中 P の蒸発除去について検討を行った。EB 溶解法は、高周波を加熱源とした真空溶解法などと比較して溶融 Si 表面を高温化するために効率的な P 除去に適し、さらなる効率化には非水冷構造である黒鉛ハースの使用が有効であることを明らかにした。P と同時に Al、Ca も効率的に除去された。ただし、Al は SOG-Si レベルまでは除去されず、凝固精製法も含めた除去が必要である。得られた知見に基づいて開発した工業規模実験装置を用いた連続処理実験において、安定して目標 P 濃度を達成可能な量産技術を確認した。

第 4 章では、MG-Si から不純物を除去し SOG-Si を製造するプロセスの要素技術として、上記の EB 溶解による P 除去後の溶融 Si を連続的に鋳型に供給しつつ一方向凝固を行った。Fe、Al、Ti などの金属不純物は 1 mass ppm 以下となり、二回目の凝固精製工程も加味すれば SOG-Si の要求特性に基づく不純物濃度の精製目標値である 0.1mass ppm 以下に十分精製できることを見出した。また、溶融プール深さと凝固界面の温度勾配を定式化し、金属不純物濃度が急増するインゴット高さと操作要因である EB 出力、凝固速度との関係を組成的過冷現象に基づき導出した。さらに実験室規模装置のデータを基に、Fe 濃度分布、限界精製高さを推定し、工業規模にも適用できることを実証した。

第 5 章では、MG-Si を原料とし、以上の検討結果から確立された P 除去と第一回目の金属不純物の一方向凝固精製を行う第一工程と、プラズマ溶解法による B・C 除去と第二回目の一方向凝固精製を行う第二工程からなる冶金的精製プロセスで製造した Si インゴットを破碎して SOG-Si、あるいは直接スライスして太陽電池ウエハとし、それらを用いて太陽電池セルを試作した。本プロセスによって SOG-Si のみでなく良好な品質の太陽電池用多結晶 Si ウエハも工業的規模で製造可能であることを実証した。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、開発の太陽電池用高純度原料 Si 製造技術で実用上十分な品質の SOG-Si が得られることを実証した研究である。本技術開発の成果に立脚し、2001 年 4 月から太陽電池用原料 Si 事業を開始し、2004 年 10 月には 800 ton /年の生産規模となり世界シェアの約 10 %を占めるに至っており、金属フロンティア工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。